

DERWENT-ACC-NO: 1985-032368

DERWENT-WEEK: 198506

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Crystalline polyester mouldings- made by moulding powdered polyester from aromatic di:carboxylic acid and aliphatic di:ol at high pressure and below m.pt

INVENTOR: SCHMIEDER, W; SOMMER, S

PATENT-ASSIGNEE: HOECHST AG[FARH]

PRIORITY-DATA: 1967DE-F054048 (November 16, 1967) , 1967DE1729158 (November 16, 1967)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
DE 1729158 A	June 3, 1971	N/A	007	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 1729158A	N/A	1967DE-F504048	November 16, 1967

INT-CL (IPC): B29F005/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 1729158A

BASIC-ABSTRACT:

Moulded articles are made from crystalline powders of polyesters made from (i) aromatic dicarboxylic acids, opt. together with small amts. of aliphatic dicarboxylic acids, and (ii) aliphatic and/or cycloaliphatic diols, by subjecting the powder in a mould to a pressure of above 100 kp/cm<sup>2</sup> and temps. of 50-5 deg. C below the m.pt. of the polyester.

The polyester is pref. polyethylene terephthalate (PET) or poly-1,4-dimethylol-cyclohexaneterephthalate. The polyester may also contain small amts. of other aromatic, aliphatic or cycloaliphatic carboxylic acids such as naphthalenedicarboxylic acid, 2,6, p,p'-diphenyldicarboxylic acid, cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid, adipic acid, sebacic acid, etc. Other suitable glycols besides ethylene glycol are diethyleneglycol, butyleneglycol, and 1,4-dimethylolcyclohexane.

The polyester may contain additives such as fillers, pigments, matting agents, polymers such as polyolefins, polyacrylates, diene polymers and copolymers, and stabilisers, and friction modifiers such as graphite, MoS<sub>2</sub> or PTFE. The additives are generally incorporated in amts. of 0.01-50 wt.% and the friction modifiers in amts. of 2-30 wt.%. The polyester pref. has a reduced specific viscosity (1 % soln. in 60/40 phenol/tetrachlorethane) at 25 deg. C of over 1 dl/g, esp. 1.3 - 1.8 dl/g. The high mol. wts. required are obtd. by post condensn. of the polyester powder or granulate at over 200 deg. C and below the m.pt. in a stream of inert gas or under vacuum for several hours so as to increase the mol. wt. and to cause crystallisation to a degree of crystallisation of over 25 %, esp. 40-70 %.

ADVANTAGE - The process gives mouldings with very high crystallinity which exhibit high hardness and low shrinkage at high operating temps.. The mouldings may be e.g. in the form of sheets, blocks, profiles, bars, etc. with good mechanical properties.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

⑤1

Int. Cl.:

B 29 f, 5/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

39 a4, 5/00

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 1729 158

Aktenzeichen:

P 17 29 158.6 (F.54048)

Anmeldetag:

16. November 1967

Offenlegungstag: 3. Juni 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polyesterformkörpern

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,  
6000 Frankfurt

Vertreter: —

⑦2

Als Erfinder benannt:

Sommer, Siegfried, Dipl.-Chem. Dr., 6231 Bad Soden;  
Schmieder, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 6233 Kelkheim

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 23. 2. 1970

DT 1729 158

ORIGINAL INSPECTED

5.71 109 823/1507

4/80

1729158

den 9. November 1967  
Dr. MD/T

555o

#### Verfahren zur Herstellung von Polyesterformkörpern

Es ist bekannt, daß man Polyester aus aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen durch Extrusions- oder Spritzgußverfahren in Formkörper überführen kann. Um formstabile Formkörper mit guten mechanischen Eigenschaften zu erhalten, ist es hierbei erforderlich, daß man durch eine geeignete Nachbehandlung oder besondere Maßnahmen bei der Verformung eine gute Kristallinität der Formkörper erzielt. Da Polyester zu den vergleichsweise langsam kristallisierenden Polymeren gehören, ist es erforderlich, z.B. beim Verarbeiten nach dem Spritzgußverfahren der Polyester- masse Kristallisationshilfsmittel zuzusetzen und die Spritzgußform auf einer Temperatur zu halten, die eine ausreichende Kristallisationsgeschwindigkeit ermöglicht. Man erreicht so Kristalli-

/2

109823/1507

BAD ORIGINAL

1729158

nitäts-Grade von etwa 40%. Für die Verarbeitung nach dem Extrusionsverfahren, z.B. zu Filmen, Fäden, Borsten usw. unterwirft man die Formkörper nach dem Verformen üblicherweise einem Streckprozeß, wobei Kristallisation und Orientierung der Kristallite erfolgt.

Allen Verfahren zur Verformung von Polyestern aus der Schmelze ist gemeinsam, daß bei den hierfür erforderlichen hohen Temperaturen leicht Abbau des Polyesters eintritt. Da es andererseits bekannt ist, daß die mechanischen Eigenschaften von Polymeren z.B. ihre Flexibilität, mit steigendem Molekulargewicht verbessert werden, sind Maßnahmen zu treffen, um diesen Abbau möglichst gering zu halten, wie Arbeiten unter Stickstoff und trocknen des Polyesters auf einen Feuchtigkeitsgehalt von höchstens 0,01 Gew.-%.

Bekannt ist schließlich auch das Verformen von thermoplastischen Massen z.B. Polytetrafluoräthylen durch ein "compression moulding" genanntes Verfahren. Hierbei wird in einer geheizten Form, daß pulverförmige Polymere einem hohen Druck ausgesetzt, wobei die einzelnen Polymerteilchen zusammenschmelzen oder zusammensintern und den Formkörper bilden.

Es wurde nun gefunden, daß man Polyester aus aromatischen Dicarbonsäuren und ggbf. kleiner Mengen aliphatischer Dicarbonsäuren und aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen dadurch in hochkristalline Formkörper überführen kann, daß man kristalline Pulver der Polyester in einer Form Drucken von mehr als  $100 \text{ kp/cm}^2$ , vzw. 300 - 1600  $\text{kp/cm}^2$  und Temperaturen die 50 - 5°C unterhalb des Schmelzpunktes des Polyesters liegen, aussetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft einstufig vorgenommen, d.h. durch gleichzeitiges Erhitzen und Verpressen. Man kann es jedoch auch mehrstufig durchführen, z.B. kann man zunächst durch Verpressen bei Raumtemperatur einen Formkörper herstellen, dessen Dimensionen größer sind als die des gewünschten Endproduktes. Der Rohformkörper wird dann durch Erhitzen auf Temperaturen die 50 - 5°C unterhalb seines Schmelzpunktes liegen, gesintert und dann durch erneute Anwendung von Druck auf seine endgültige Form gebracht. Die beiden letzten Stufen

1729158

dieses dreistufigen Verfahrens können auch kombiniert werden.

Als Polyester wird vzw. Polyäthylenterephthalat verwendet. Es kann jedoch auch Poly- 1,4-dimethylolcyclohexantereophthalat eingesetzt werden oder ein Polyester der neben der Terephthalsäure andere aromatische, cycloaliphatische oder aliphatische Carbonsäuren enthält wie Naphthalindicarbonsäure-2,6, p,p'-Diphenyldicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Adipinsäure, Sebazinsäure und andere. Ebenso können Polyester, die neben Äthylenglykol andere Diole wie Diäthylenglykol, Butylenglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan oder Oxycarbonsäuren wie 1-Oxycyclohexan-4-carbonsäure enthalten, dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfen werden oder es können Mischungen verschiedener Polyester eingesetzt werden. Weiterhin können die Polyester Zusätze enthalten, wie Füllstoffe, Pigmente, Mattierungsmittel, Polymere wie Polyolefine, Polyacrylate, Dienpolymerisate und Mischpolymerisate oder Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft sind auch Zusätze, die den Reibungskoeffizienten der erfindungsgemäßen Formkörper verbessern wie Graphit, Molybdän-disulfid oder Polytetrafluoräthylen. Die Zusätze können je nach ihrer Wirkung in verschiedenen Mengen zugesetzt werden z.B. von 0,01 - 50 Gew.-%. Die genannten reibungsvermindernden Zusätze setzt man zweckmäßig in Mengen von 2 - 30 Gew.-% zu.

Die Polyester sollen, um gute mechanische Eigenschaften der Formkörper zu erzielen, möglichst hochmolekular sein. Vorzugsweise verwendet man Polyester die reduzierte spezifische Viskositäten (gemessen in 1%igen Lösungen in Phenol/Tetrachloräthangemischen 60/40 bei 25°C) von über 1 dl/g haben. Besonders geeignet sind solche mit reduzierten spezifischen Viskositäten zwischen 1,3 - 1,8 dl/g. Man erzielt diese hohen Molekulargewichte zweckmäßig durch eine Feststoffnachkondensation der auf üblichem Wege hergestellten Polyester. Bei dieser Feststoffnachkondensation wird der Polyester als Pulver oder Granulat mehrere Stunden bei Temperaturen, die oberhalb 200°C und unterhalb seines Schmelzpunktes liegen im Strom eines inerten Gases oder im Vakuum gerollt. Hierbei findet neben der Molekulargewichtserhöhung auch eine Kristallisation des Polyesters statt. Man erhält Produkte, die die oben angegebenen spezifischen Viskositäten und Kristallisationsgrade von über 25%, vzw. 40 - 70% besitzen.

1729158

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polyesterpulver sollen Korngrößen von 0,01 bis 5 mm haben. Vorzugsweise verwendet man solche von Korngrößen von 0,1 bis 1 mm.

Da beim erfindungsgemäßen Verfahren der Polyester nicht so hohen Temperaturen ausgesetzt wird, wie sie bei der Verarbeitung aus der Schmelze erforderlich sind, ist die Gefahr eines Abbaues nicht so groß. Es ist deshalb durchaus möglich, den Polyester ohne eine spezielle Vortrocknung einzusetzen. In bestimmten Fällen, z.B. wenn man Produkte wünscht, die neben guter Härte auch eine befriedigende Zähigkeit aufweisen, kann es von Vorteil sein, den Polyester vor der Verarbeitung einem speziellen Trockenprozeß zu unterwerfen, z.B. bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von höchstens 0,01 Gew.-%.

Man erhält nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Formkörper wie Platten, Blöcke, Profile, Stangen und andere, die gute mechanische Eigenschaften, vor allem eine hohe Härte aufweisen. Außerdem zeigen sie infolge ihres hohen Kristallisationsgrades auch bei längerer Einwirkung höherer Temperaturen keinen Schrumpf.

#### Beispiel 1:

Ein in unregelmäßig körnigem Zustand befindliches Material aus Polyäthylenglykolterephthalat mit einer Korngröße von 0,1 - 2 mm, einer Lösungsviskosität  $\text{sp/c} = 1,6$  und einer Dichte von 1,407 (entsprechend einer Kristallinität von 64%) wird bei 235°C einem spezifischen Pressdruck von 320  $\text{kp/cm}^2$  ausgesetzt. Es entsteht ein opak-durchscheinender Presskörper mit einer Zugfestigkeit von 400  $\text{kp/cm}^2$ , hoher Härte und gutem Oberflächenglanz. Die Dichte beträgt 1,386  $\text{gr/cm}^3$  (entsprechend einer Kristallinität von 47%).

#### Beispiel 2:

Das im Beispiel 1 verwendete Material wird bei 230°C einem spez. Pressdruck von 1050  $\text{kp/cm}^2$  ausgesetzt. Es entsteht ein weiß-undurch-

109823/1507

BAD ORIGINAL

/5

1729158

sichtiger Presskörper von mittlerer Zugfestigkeit, großer Druckfestigkeit, hoher Härte (Kugeldruckhärte =  $1096 \text{ kp/cm}^2$ ) und gutem Glanz. Die Dichte beträgt  $1,403 \text{ gr/cm}^3$  (Kristallinität = 61%).

#### Beispiel 3:

Das im Beispiel 1 verwendete Material wird bei  $220^\circ\text{C}$  einem spez. Pressdruck von  $1500 \text{ kp/cm}^2$  ausgesetzt. Es entsteht ein poröser Presskörper mit geringer Zugfestigkeit, aber hoher Druckfestigkeit und Härte. In der Oberfläche ist die Körnung des Ausgangsmaterials zu erkennen. Die Material-Dichte beträgt  $1,406 \text{ gr/cm}^3$  (Kristallinität 63%).

#### Beispiel 4:

Das Verfahren von Beispiel 2 wird angewendet, es wird jedoch ein spez. Pressdruck von  $570 \text{ kp/cm}^2$  angewendet. Es entsteht ein schwachporöser Formkörper von mittlerer Festigkeit und hoher Härte. In der Oberfläche ist die Körnung des Ausgangsmaterials zu erkennen. Die Material-Dichte beträgt  $1,403 \text{ gr/cm}^3$  (Kristallinität 61%).

#### Beispiel 5:

Ein in unregelmäßig körnigem Zustand befindliches Material aus Polyäthylenglykolterephthalat mit einer Korngröße von  $0,02 - 0,5 \text{ mm}$ , einer Lösungsviskosität  $\text{sp/c} = 1,4$  und einer Dichte von  $1,403 \text{ gr/cm}^3$  (Kristallinität 61%) wird bei  $230^\circ\text{C}$  einem spez. Pressdruck von  $1600 \text{ kp/cm}^2$  ausgesetzt. Es entsteht ein fein-poröser Formkörper mit einer Zugfestigkeit von  $20 \text{ kp/cm}^2$  und einer Kugeldruckhärte von  $900 \text{ kp/cm}^2$ .

#### Beispiel 6:

Ein Gemisch aus 1 Gew.Tl. des in Beispiel 1 verwendeten Polyesters und 1 Gew.Tl. Polytetrafluoräthylen wird bei  $235^\circ\text{C}$  einem spez.

1729158

Pressdruck von  $920 \text{ kp/cm}^2$  ausgesetzt. Es entsteht ein poröser Formkörper von hoher Härte und großer Druckfestigkeit.

Beispiel 7:

Ein Gemisch aus 1 Gew.Tl. des in Beispiel 5 verwendeten Polyesters und 1 Gew.Tl. Polytetrafluoräthylen wird bei  $235^\circ\text{C}$  einem spez. Pressdruck von  $1600 \text{ kp/cm}^2$  ausgesetzt. Es entsteht ein flexibler opaker Presskörper mit einer Zugfestigkeit von  $130 \text{ kp/cm}^2$ .

/7



Patentanspruch:

1729158

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Polyestern aromatischer Dicarbonsäuren und ggbf. kleinen Mengen aliphatischer Dicarbonsäuren und aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen, dadurch gekennzeichnet, daß man kristalline Pulver der genannten Polyester in einer Form Drucken oberhalb  $100 \text{ kp/cm}^2$  und Temperaturen, die  $50 - 5^\circ$  unterhalb des Schmelzpunktes des Polyesters liegen aussetzt.